

PA (MITU) MITSUBISHI KASEI CORP  
CYC 1  
PI JP 06122182 A 19940506 (199423)\* 12p <--  
ADT JP 06122182 A JP 1992-253013 19920922  
PRAI JP 1992-208033 19920804  
AN 1994-186176 [23] WPIDS  
AB JP 06122182 A UPAB: 19940727

Film comprises a polyamide resin layer and polypropylene type resin layers at the opposite sides of the polyamide resin layer, and adhesive layers interposed between the polyamide resin layer and the polyolefin type resin layers. The polypropylene type resin layer is produced from a polypropylene type resin compsn. comprising (A) 100 pts. wt. polypropylene type resin, (B) 5-40 pts. wt. polybutene or polyisobutylene, and (C) 0.1-10 pts. wt. glyceride having an acyl gp. The adhesive layers are produced from a modified resin compsn. prepd. by melt-mixing an acid modified polyolefin resin and a polyamide resin with a specific energy of at least 0.7 kw.hr/kg.

The acid-modified polyolefin resin pref. contains 2-50 wt.% acid-modified polyolefin elastomer.

USE/ADVANTAGE - The film is useful as food packaging. The film has good cutting property, high transparency, tackiness, heat resistance, steam barrier property, anti-heat shrinking property, and delamination resistance. The polyolefin resin prevents unreacted epsilon-caprolactam from bleeding, enhancing the food safety.

In an example, the polypropylene type resin compsn. comprises propylene-ethylene random copolymer (100 pts. wt.) polybutene (20 pts. wt.) and diacetylmonolaurylglycerol (3 pts. wt.). The specific energy is energy per 1 kg of a resin given with a kneading appts. for kneading. Dwg.0/0

=> LOG H

COST IN JAPANESE YEN

SINCE FILE	TOTAL
ENTRY	SESSION
1837	1868

FULL ESTIMATED COST

SESSION WILL BE HELD FOR 60 MINUTES

STN INTERNATIONAL SESSION SUSPENDED AT 10:07:12 ON 12 NOV 1999

\* JICST \* :call cleared by request

NO CARRIER

JP-A 6122182

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-122182

(43) 公開日 平成6年(1994)5月6日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 27/32		D 8115-4F		
27/00		H 7258-4F		
27/08		7258-4F		
B65D 65/14		9028-3E		
C08K 5/10	KEQ	7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-253013

(22) 出願日 平成4年(1992)9月22日

(31) 優先権主張番号 特願平4-208033

(32) 優先日 平4(1992)8月4日

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000005968  
三菱化成株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 藤井 敏雄  
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

(72) 発明者 加藤 和広  
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

(72) 発明者 近藤 豊光  
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 包装用粘着フィルム

(57) 【要約】

【目的】 カット性、透明性、粘着性等に優れる電子レンジ等で加熱する際に用いるラップフィルムとして好適な包装用粘着フィルムを提供する。

【構成】 ポリアミド樹脂層の両側にポリプロピレン系樹脂層を接着層を介して設けてなり、ポリプロピレン層には特定の粘着付与剤を添加し、接着層として特殊な条件下に混練された変性ポリオレフィン組成物を用いたもの。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド樹脂層の両側にポリプロピレン系樹脂層を配置してなり、該ポリアミド樹脂層とポリプロピレン系樹脂層との間に接着層を介在させた構成を有する包装用フィルムであって、ポリプロピレン系樹脂層が、(A) ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、(B) ポリブテン又はポリイソブチレン5～40重量部、(C) アシル基を有するグリセリド0.1～10重量部からなるポリプロピレン系樹脂組成物からなり、接着層が、酸変性ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂を比エネルギー0.7kw・hr/kg以上の条件下に熔融混合した変性樹脂組成物からなることを特徴とする包装用粘着フィルム。

【請求項2】 酸変性ポリオレフィン樹脂はその2～50重量%が酸変性ポリオレフィンエラストマーである請求項1に記載の包装用粘着フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は食品包装等に用いられる包装用粘着フィルムに関する。詳しくは、本発明はカット性、透明性、粘着性、耐熱性、層間接着性、水蒸気バリア性、非熱収縮性、食品安全性及び生産性に優れた包装用フィルムに好適な延伸積層フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、食品包装用に用いられる粘着性のラップ用フィルムとしては、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、或いはポリ塩化ビニルを主原料とするものが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ポリ塩化ビニリデン系のフィルムは、加熱時の収縮が大きいという不都合があり、ポリエチレン系のフィルムは油物（例えば、食肉やてんぷら等）に接触しかつ高熱となった場合は、フィルムが溶融してしまうという欠点があり、さらにポリ塩化ビニル系のフィルムは、沸騰熱湯に接触すると白化現象を起すという問題がある。

【0004】 他方、包装用フィルムとして耐熱性を有する樹脂としては脂肪族ポリアミド樹脂が知られている。脂肪族ポリアミド樹脂は、優れた耐熱性及び機械的強度を具備しているが、吸湿性が高いため、本来の物性を保つことが難しい。特にナイロン-6およびナイロン-6/6、6、ナイロン-6/6、10等の共重合ナイロンは、そのモノマー成分であるε-カプロラクタムがフィルム表面ヘブリートするため、食品安全性の面より食品包装用の用途への使用が制限されている。

【0005】 また、かかるラップ用フィルムは、カット性（切断のし易さ）において次のような問題点がある。即ち、ラップ用フィルムは通常、紙管などのケースに収納してあり、このケースに取付けられた「のこ刃」と呼ばれる切断刃に当ててフィルムを引き取って適宜の長さ

に切断するものである。フィルムの切断に利用される「のこ刃」としては、一般に0.2mm厚程度の鉄板をのこぎり型に打ち抜いただけの簡単な刃が使用されており、また、この「のこ刃」を支えるケースについても、350～700g/m<sup>2</sup>程度のコートボール紙製の紙箱が使われており、剛性は極く低い。

【0006】 この種のフィルムは、このような簡単な切断機構によっても、使用者の意志に従って容易に切断されることが要請されるのであるが、実際は、ケースや「のこ刃」が変形したりするばかりでなく、フィルムが変形したり、「のこ刃」から外れた位置で切断が起こったりする場合がある。具体的に述べると、従来のポリ塩化ビニリデン系のフィルムは、切断の際、フィルムの一部に裂け目ができると、この裂け目が広がって、「のこ刃」に沿って切断されることなく斜めに切れてしまう傾向がある。また従来のポリエチレン系のフィルムは、切断時にかなりの引張力を要し、ケースが曲折したりするばかりでなく、フィルムが変更したりすることがある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は従来のラップ用フィルムの上記問題点の解決されたフィルムを製造すべく鋭意検討を重ねた結果、脂肪族ポリアミド樹脂の両側にポリプロピレン系樹脂を特定の共押出法で積層したものを、フィルムの引取方向に延伸することにより、上記問題点が解消され、かつポリアミド樹脂本来の特性（耐熱性及び機械的強度）を損うことなく、カット性、透明性、粘着性、耐熱性、水蒸気遮断性、非熱収縮性および食品安全性に優れた包装用フィルムが得られることを見出して先に出願した（特願平2-321605）。その後更に検討を加えた結果、表面層のポリプロピレン系樹脂として特定の組成物を使用し、且つ、表面層と中心層のポリアミド樹脂層の間に、特定の条件下で得られた変性樹脂組成物を用いる事により、先の発明で得られたフィルムの特徴を損なう事なく、更に透明性及び表面層と中間層の間の接着性が大幅に向上され、高温下で使用しても層間剥離する事もなくしかも生産性も優れた総合的にバランスのとれた粘着性積層フィルムが得られる事を見出して本発明に到達した。

【0008】 即ち本発明の要旨は、ポリアミド樹脂層の両側にポリオレフィン系樹脂層を配置してなり、該ポリアミド樹脂層とポリプロピレン系樹脂層との間に接着層を介在させた構成を有する包装用フィルムであって、ポリプロピレン系樹脂層が、(A) ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、(B) ポリブテン又はポリイソブチレン5～40重量部、(C) アシル基を有するグリセリド0.1～10重量部からなるポリプロピレン系樹脂組成物からなり、接着層が、酸変性ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂を比エネルギー0.7kw・hr/kg以上の条件下に熔融混合した変性樹脂組成物からなることを特徴とする包装用粘着フィルムに存する。また、

酸変性ポリオレフィン樹脂の2～50重量%を酸変性ポリオレフィンエラストマーに置き替えたものも好適な態様である。

【0009】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明の包装用粘着フィルムは少なくとも5層以上の層構造を有し、例えば外表層/接着層/中心層/接着層/内表層の5層からなっている。該フィルムの外表層及び内表層は、(A) ポリプロピレン系樹脂100重量部、

(B) ポリブテン又はポリイソブチレン5～40重量部及び(C) アシル基を有するグリセリド0.1～10重量部から構成される。

【0010】ポリプロピレン系樹脂の種類は特に制限はなく、プロピレン単独重合体はもちろんエチレン等とプロピレンとの共重合体であってもよい。プロピレン単独重合体としては、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレンをあげることができるが、アイソタクチックポリプロピレンが特に好ましい。さらにプロピレンとエチレン等他成分との共重合体はランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。なお、このポリプロピレン系樹脂の物性は、各種用途、条件等に応じて選定すればよいが、通常、メルトフローレート(MFR) 0.5～10g/10分、密度0.89～0.91g/cm<sup>3</sup>のものが好適である。メルトフローレートはJISK6758に準拠し、230℃、2.16kg荷重で測定したものである。

【0011】(B)成分であるポリブテン又はポリイソブチレンは、増粘着剤として作用し、フィルムに優れた粘着性を付与する。このポリブテン又はポリイソブチレンの配合量は通常は(A)成分であるポリプロピレン系樹脂100重量部に対して5～40重量部、好ましくは、10～30重量部とする。配合量が5重量部より少ないと、十分な粘着性を示さず、逆に40重量部を超えると多量のブリードによるべつつきが生じ、また、耐熱性が低下するので好ましくない。なお、ここで用いるポリブテン又はポリイソブチレンの物性は、配合量、他成分の種類、目的とする組成物の用途等に応じて適宜定めることができるので、特に制限はないが、通常は数平均分子量550～3000、好ましくは1000～2500の範囲のものが好ましい。

【0012】本発明の組成物の(C)成分であるアシル基を有するグリセリドとしては、例えば、炭素数2～6のアシル基及び炭素数8～22のアシル基を有するグリセリド、即ち、グリセリンの3個の水酸基のうち1個は炭素数2～6の低級脂肪酸で、他の1個は炭素数8～22の高級脂肪酸でエステル化されており、さらに他の1個は水酸基のままであるか、或は炭素数2～6の低級脂肪酸もしくは炭素数8～22の高級脂肪酸でエステル化されたジアセチン化合物またはトリアセチン化合物(以下「混成グリセリド」という)が挙げられる。トリアセ

チン化合物のアシル基は、勿論全て異なっているもよい。上記高級脂肪酸としては、炭素数8～22の脂肪酸であれば飽和でも不飽和でもよく、通常炭素数10～18の脂肪酸であることが好ましい。また、低級脂肪酸は炭素数2～6のものであればいずれであってもよい。

【0013】本発明のグリセリドの例としては、例えばジアセチルモノラウリルグリセリン、ジアセチルモノパルミチルグリセリン、ジアセチルモノオレイルグリセリン、モノアセチルジラウリルグリセリン、モノアセチルモノパルミチルグリセリン、モノアセチルジオレイルグリセリン、モノアセチルモノラウリルグリセリン、モノアセチルモノオレイルグリセリン、ジプロピオニルモノラウリルグリセリン、ジカプロイルモノラウリルグリセリン、ジカプロイルモノパルミチルグリセリン、モノアセチルモノカプリルグリセリン、モノアセチルモノブラシジルグリセリン、モノプロパルモノブラシジルグリセリン、モノアセチルモノエルシルグリセリンなどを挙げることができる。

【0014】これらの混成グリセリドは、勿論2種以上併用してもよい。本発明のグリセリドを含むポリプロピレン系樹脂組成物から変形されたフィルムは、粘着性が良好であり、圧着しなくても容易に対象物に密着することができる。本発明のグリセリドの配合量は、通常

(A)成分であるポリプロピレン系樹脂100重量部に対して0.1～10重量部好ましくは1.0～5.0重量部である。配合量が0.1重量部未満では、粘着性付与の効果が充分でなく、逆に10重量部を超えると得られるフィルムにべつつきや著しい滑りが生じ、作業性を低下させることとなる。

【0015】本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂組成物は、上述の(A)、(B)及び(C)成分を加えて十分に混合することによって得られる。この際の混合は通常の方法でよく、例えばドライブレンド、あるいはドライブレンド後にバンバリーミキサー又はベレタイザー等でベレット化するなどの方法によって行うことができる。

【0016】一方、本発明の包装用粘着フィルムの中心層を構成するポリアミド樹脂層としては、通常、相対粘度が1～6程度のものが使用される。例えば、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,3-または1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)、m-またはp-キシリレンジアミン等の脂肪族、脂環族、芳香族のジアミンとアジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の脂肪族、脂環族、芳香族ジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド、ε-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸の縮合によって得られるポリアミド、ε-カプロラクタム、

ε-ラウロラクタム等のラクタムから得られるポリアミドまたはこれらの共重合ポリアミドが挙げられる。具体的には、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-6, 10、ナイロン-9、ナイロン-11、ナイロン12、ナイロン-6/6, 6、ナイロン-6, 6/6, 10、ナイロン-6/11等が挙げられる。

【0017】成形性の観点からは、融点が170~280℃、好ましくは、200~240℃のものが好適である。本発明においては、特に、ナイロン-6、ナイロン-6, 6が好適である。また本発明の接着層を構成する変性樹脂組成物としては、酸変性ポリオレフィン樹脂およびポリアミド樹脂を、比エネルギーが0.7kw・hr/kg以上となるような条件下で溶融混合して得た酸変性ポリオレフィン樹脂組成物を使用する。

【0018】本発明で用いられる酸変性ポリオレフィン樹脂は、任意の方法により、ポリプロピレン及び/またはポリエチレン等に不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト反応させることにより得られる。例えばポリオレフィンと不飽和カルボン酸類とを、溶融状態で反応させる方法（例えば特公昭43-27421号）、溶液状態で反応させる方法（例えば特公昭44-15422号）、スラリー状態で反応させる方法（例えば特開昭43-18144号）、気相状態で反応させる方法（例えば特公昭50-77493号）などがある。これらの方法の中で押出機を用いる溶融混練法が操作上簡便であるため好ましく用いられる。

【0019】酸変性ポリオレフィン樹脂の原料としては、例えば、ポリプロピレンやポリエチレンのホモポリマーおよびコポリマーが使用される。コポリマーとしては、プロピレンと1~5重量%のエチレンとのランダムまたはブロック共重合体、エチレンと1~10重量%のプロピレンとのランダムまたはブロック共重合体、プロピレンまたはエチレンと1~10重量%のC<sub>4</sub>以上のα-オレフィンとの共重合体、およびこれらの混合物等が用いられる。これらのうち特にメルトフローインデックス（以下単にMFIと略記する）が0.5乃至30g/10分、特に、5乃至15g/10分のホモポリプロピレンおよびプロピレン-エチレンランダム共重合体及びMFIが0.3乃至30g/10分のポリエチレン及びエチレン-αオレフィン共重合体が好ましく用いられる。ここでいうMFIとは、ASTM-D1238の規格に基づきポリプロピレンの場合230℃、ポリエチレンの場合190℃で測定した値である。また、不飽和カルボン酸類としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、またそれら酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩等であり、これらのうち、無水マレイン酸を用いるのが最も好ましい。

【0020】またポリオレフィンと不飽和カルボン酸類との反応を促進するために有機過酸化物が用いられる。

有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジクミルパーオキサイド、α, α'-ビス（*t*-ブチルパーオキシジイソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどが挙げられる。有機過酸化物の添加量は特に制限されないが、ポリオレフィン100重量部に対して通常0.005乃至5重量部、好ましくは0.01乃至1重量部である。

【0021】不飽和カルボン酸類をグラフトした酸変性ポリオレフィン樹脂は、上記に示したポリオレフィン、不飽和カルボン酸類、有機過酸化物をタンブラー、ヘンシェルミキサー等で十分に混合し、ポリオレフィンの融点以上、一般には融点以上280℃以下の温度で溶融混練してグラフト反応を行なわせる。溶融混練する方法は特に制限されず、例えばスクリュウ押出機、バンバリーミキサー、ミキシングロールなどを用いて行うことができるが、操作の簡便さのためスクリュウ押出機が好ましく使用される。溶融混練の温度および時間は用いる有機過酸化物の分解温度により変化するが、一般に160乃至280℃で0.3乃至30分間、好ましくは170乃至250℃で1乃至10分間が適当である。

【0022】本発明においては、上記酸変性ポリオレフィン樹脂は少なくとも2重量%以上、好ましくは、5~50重量%、特に好ましくは、10~25重量%の酸変性ポリオレフィンエラストマーを含有するのが好ましい。酸変性ポリオレフィンエラストマーの原料としては、例えば、エチレンと炭素数3以上のα-オレフィンとの共重合エラストマーが使用される。中でも、密度が0.91g/cm<sup>3</sup>未満、好ましくは0.85~0.90g/cm<sup>3</sup>で、MFIが0.1~50g/10分（ASTM-D1238、190℃）、好ましくは、1~20g/10分のものが好適である。エチレンと共重合させる炭素数3以上のα-オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらと共に1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等の非共役ジエンを使用することもできる。

【0023】上記エチレン-α-オレフィン共重合エラストマーは、チーグラ型触媒、中でもオキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム等のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて、エチレンとα-オレフィンとを共重合させることにより製造することができ、エラストマー中のエチレン含有量が40~90モル%の範囲であり、α-オレフィンの含有量が10~60モル%の範囲であるのが望ましい。上記エチレン-α-オレフィン共重合エラストマーの市販品とし

ては、例えば、CdF Chimie E. P. 社のNORSOFLEX (FW1600, FW1900, MW1920, SMW2440, LW2220, LW2500, LW2550); 日本ユニカー社のフレックスレジン (DFDA1137, DFDA1138, DEFD1210, DEFD9042); 三井石油化学社のタフマー (A4085, A4090, P0180, P0480)、日本合成ゴム社のJSR-EP (EP02P, EP07P, EP57P) などが挙げられる。

【0024】これらエラストマーの酸変性は、上述のポリオレフィン樹脂の酸変性と同様に行うことができる。本発明においては、未変性のポリオレフィン樹脂とエラストマーを混練しながら同時に酸変性処理を施してもよい。エラストマーを含有した酸変性ポリオレフィン樹脂中の不飽和カルボン酸類のグラフト量は、0.01~3重量%、好ましくは0.03~1重量%である。不飽和カルボン酸類のグラフト量が0.01重量%以下では接着性が低下し、3重量%以上ではゲル化物が増大し易くなるため好ましくない。

【0025】本発明においては、酸変性ポリオレフィン樹脂 {エラストマーを含有する場合を含む (以下同じ)} は、該樹脂100重量部に対して、最大2000重量部までの未変性ポリオレフィン樹脂を混合してもよい。その際、最終混合物中の不飽和カルボン酸類のグラフト量が上記範囲内 (0.01~3重量%) になるように混合するのがよい。かかる未変性ポリオレフィン樹脂としては、上述した酸変性ポリオレフィン樹脂の原料と同じポリプロピレンやポリエチレンが挙げられる。

【0026】接着層としては、上記酸変性ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂を特定の条件下で混合したものを用いる。ポリアミド樹脂としては先に説明したものが好ましい。酸変性ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂との混合は、樹脂に対する比エネルギー0.7kw・hr/kg以上、好ましくは1.0~2.0kw・hr/kg、特に好ましくは、1.0~1.5kw・hr/kgの条件下に溶融混合する。例えば、エラストマー含有酸変性ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂とを、上記条件下で、200~350℃でスクリュウ押出機、バン

【0027】ここで比エネルギーとは、樹脂を溶融混練する際に、単位重量当り (1kg) の樹脂に混練設備から混練の効果の為に与えられるエネルギーをいい、数値が大きい場合が練りの効果が高い事になる。例えば、押出機の場合、1kgの樹脂を押し出すのに必要なスクリュウ駆動用モーターの消費電力で近似的に表わされる。

【0028】またバンバリーミキサー等のロール式混練機の場合は、樹脂1kg処理するのに必要なロールの駆動用モーターの消費電力で近似的に表わされる。具体的には、押出機のモーターに電流計、電圧計等を取り付け、これからモーターの電力消費量を得、これにモータ

一の力率 (通常0.85程度) を掛け、1kgの樹脂に加えられる混練力 (kw・hr/kg) を得る。

【0029】実際上は、酸変性ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂とを、200~350℃でスクリュウ押出機、バンバリーミキサー、ミキシングロール等で溶融混合する。ポリアミド樹脂は、得られる樹脂組成物中、2~30重量%、好ましくは、10~25重量%となるように混合する。これらの範囲外だと接着性、透明性の改良効果が低下するのであまり好ましくない。

【0030】本発明の酸変性ポリオレフィン組成物には、通常使用する程度の耐熱安定剤、耐候安定剤、滑剤、帯電防止剤、核剤、充填剤、顔料、染料、難燃剤、ブロッキング防止剤等の添加物を0.0005~30重量%程度含有させてもよい。

【0031】本発明のポイントは接着性と透明性の両立にある。つまり、ポリアミドの配合で接着性は向上するが、透明性は低下する。そこで透明性を改良すべく、溶融混合条件を種々検討したところ、比エネルギーが0.7kw・hr/kg以上の条件下で酸変性ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂を溶融混合すると、ポリアミド樹脂がマイクロサイズでしかも均一に酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散され、透明性が著しく向上すると共に、接着性も更に向上することを見出した。

【0032】本発明の包装用粘着フィルムを製造する方法について述べれば、上記ポリオレフィン系樹脂と脂肪族ポリアミド樹脂及び変性樹脂とを特定の共押出成形によって少なくとも3層5層の層構成、例えば [ポリプロピレン系樹脂/変性樹脂/脂肪族ポリアミド樹脂/変性樹脂/ポリプロピレン系樹脂] の多層フィルムを成形し、次いで該フィルムをその引取方向 (縦方向) に一軸延伸することにより、成形される。

【0033】該共押出成形としては、Tダイ成形法又は、水冷式インフレーション成形法が採用される。すなわち、溶融押出した樹脂を上記成形法により急冷することにより、通常よく用いられる空冷式インフレーション成形法と比較してより透明性に優れたフィルムが得られる。上記共押出成形により得られた未延伸多層フィルムは、次いでフィルムの引取方向 (縦方向) に延伸倍率2~4.5倍、好ましくは2.5~4倍に一軸延伸する。該延伸倍率が2倍未満ではフィルムのカット性が不十分であり、また4.5倍より大きいと延伸性が低下し、破断もしくはフィルムに延伸むらができるので望ましくない。該延伸処理は上記未延伸フィルムをそのまま或は所定の幅にスリットしたものを加熱し、例えば延伸ロールの周速度を変化させることによりフィルムの引取方向即ち縦方向に延伸させる方法等により行なわれる。該延伸処理における予熱温度としては、通常 [ポリプロピレン系樹脂の融点-20℃] 以下、望ましくは40~120℃の範囲で行なうのが好適である。

【0034】また延伸後の熱固定温度は該予熱温度より

高い温度とし、さらにフィルムのシワ防止、横強度向上のためには、出来るだけ高い温度とすることが好ましく、通常は〔ポリプロピレン系樹脂の融点-20℃〕以下、望ましくは80~150℃の範囲で行なうのが好適である。該予熱及び熱固定温度が〔ポリプロピレン系樹脂の融点-20℃〕より高い場合は、延伸ロールにフィルムが溶融付着し、また、予熱温度が40℃未満では、脂肪族ポリアミド樹脂が予熱不十分のために延伸困難となり、フィルム破断が起こるので望ましくない。

【0035】本発明のフィルムの厚みとしては40μm以下、好ましくは2~30μm、さらに好ましくは5~20μmの範囲であり、また中心層の厚みはフィルム全体の厚みに対し10~90%の範囲である。該フィルムの厚みが40μmより大きいとフィルム切断時の引裂強度が大きくなりすぎ、ラップフィルムの用途には不適である。

【0036】中心層の厚みが全体厚みの10%より小さいとポリアミド樹脂本来の耐熱性、機械的強度等を維持することはできず、また一軸延伸ポリプロピレンフィルムとしての物性が支配的になるので、延伸方向に裂け易くなる。中心層の厚みは全体厚みの15%以上であるのが好ましい。逆に90%より大きいと、ポリプロピレン層の厚みが薄くなり、共押出成形により均一に中心層を覆うことが困難となる。中心層の厚みは全体厚みの80%以下であるのが好ましい。

【0037】本発明のフィルムは食品包装用等の種々の包装用途に用いられる。特に、本発明のフィルムは、両表面層を構成する外層及び内層が、良好な自己粘着性を有するので、ラップフィルムとして好適に使用される。また本発明のフィルム構成上の特徴として以下に示す様に生産性に優れている事が挙げられる。縦一軸延伸の行程を経る事よりフィルム両端の肉厚の厚い部分をスリットして取り除く必要がある事より発生するトリムロスや厚み等の規格が外れて発生した不良品等のロスを回収、リサイクルできるか否かが生産性に大きく関係し、コストにも影響が大きい。即ち多層の透明フィルムのリサイクルについては特に透明性の低下が問題となって実施が非常に困難と言われていた。しかし本発明によりポリプロピレンとポリアミド、酸変性ポリオレフィンの混合物からなるトリムロスを回収、利用し、かつ透明性等の性能も良好なフィルムが得られる。

【0038】また本来ならばリサイクル物を用いた回収層を別途設定する必要があるが本発明により内外層と中心層の間の接着層として用いる事で、接着層が回収層を兼ねる事になる。これにより層構成が単純化され、共押出成形に必要な押出機の数も削減できる効果もある。

#### 【0039】

【実施例】以下、本発明の具体的な態様について実施例により更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例によって限定されるものではない。実施例中の測定は下記の方法で行なった。

#### 【0040】(1) 透湿性

JIS Z0208に準じ、40℃、90%RHの条件で測定した。(g・mm/m<sup>2</sup>・24hr)

#### (2) 透明性

(株)村上色彩技術研究所製の透明度測定器を用いて測定した。測定値はMAX値、MIN値、AVE値と3種類得られるが、目視感と最も対応するMAX値で表示した。(%)

#### (3) 耐熱温度

幅30mm、長さ14cmの短冊状フィルム、試料片の上下25mmに紙をあて10gの重りを下げる。1時間で切れない最高雰囲気温度を10℃刻みで測定した。

#### (℃)

#### (4) 熱収縮率

20 打抜き治具によりフィルムを直径10mmの試料にし、これをシリコンオイルを入れたアルミパン中に浸し、このアルミパンを140℃のホットプレート上に置く。アルミパンに熱を奪われるため一旦ホットプレートの温度は下がるが、これが、140℃になってから45秒後にサンプルを取り出し、そのサイズ変化を測定する。

#### (%)

#### (5) カット性

30 フィルムを芯管に巻き、ラップフィルム用ケースに収納し、のこ刃による切断テストを行ない、4段階レベル(良好、普通、やや不良、不良)によって評価した。なお、評価の基準として市販のラップフィルムのカットレベルを普通として評価した。

#### (6) 接着強度

本発明のフィルムで問題となる中間層(変性樹脂)と中心層(ポリアミド)の間の接着強度を評価した。(g/15mm)

#### (7) 粘着強度:

40 軽く2枚のフィルムを重ね合せ、そのフィルム上を25mmφ、幅150mmのロールにて線圧0.3kg/cm<sup>2</sup>で3回加圧し、5分以内に2枚のフィルムを剪断剥離する場合と、180℃方向に剥離する場合に要する力をインストロンタイプの引張試験機で測定した。測定条件は表-1の通り。

#### 【0041】

#### 【表1】

表 - 1

測定法	剪断剥離強度試験 (kg/cm <sup>2</sup> )	180°剥離強度 (g/50mm)
引張スピード	300mm/min	300mm/min
チャック間	50mm	50mm
サンプル幅	25mm	50mm
接着面積	25×25mm	50×50mm

## 【0042】実施例1

450mm幅3種5層共押出Tダイ成形機を用いて表-2に示す樹脂を3台の押出機よりダイス温度280℃で同時に押出し、チルロール温度30℃、引取速度20m/分の条件で製膜し、外層(ポリプロピレン)/中間層(変性樹脂)/中心層(ナイロン-6/6,6)/中間層(変性樹脂)/内層(ポリプロピレン)からなる3種5層フィルム(厚み30μm、層比1:1:1:1:1)を成形した。

【0043】なお、内外層の樹脂組成物は、表-2に示す成分を夫々表-2に示す量ブレンドにて混合した後、直径30mmの2軸ペレタイザーを用いて220℃の押出条件にてペレット化して調製した。次いで該フィルムをロール延伸により、予熱温度60℃、熱固定温度110℃で縦方向に3.1倍延伸した。得られたフィルムの透湿度、透明性、耐熱温度、熱収縮率及びカット性を上記方法で評価した。その結果を表-3に示す。

## 【0044】実施例2

実施例1において多層フィルムの各層比を3:1:2:1:3にすること以外は同様に行なった。その結果を表-3に示す。

## 【0045】実施例3

実施例1において、原反成形を水冷式インフレーション成形としたこと以外は同様に行なった。その結果を表-3に示す。なお、原反成形条件は、ダイス径75mmφ、ダイス温度250℃、ブローアップ比1.8、引き取り速度17m/分とし、折幅210mm、厚さ30μmのフィルムを成形した。

## 【0046】実施例4

実施例1で得られた多層フィルムを粉碎後、単軸押出機にて比エネルギー1.0kw・hr/kgの条件でペレット化して再生原料を得た。この再生原料と表-2の変性樹脂を4:1の重量比で混合したものを中間層(接着層)に用いた事以外は実施例1と同様に行なった。その結果を表-3に示す。これによりロスの回収、リサイクルを行なっても性能的に優れている事が判る。

## 【0047】比較例1~4

実施例1において、表-3に示す様なフィルム厚さ、フィルム層比、延伸倍率にしたこと以外は同様に行なった。その結果を表-3に示す。

## 【0048】比較例5

実施例1において、原反成形を空冷式インフレーション成形とした以外は同様に行なった。その結果を表-3に示す。なお、原反成形条件は、ダイス径100mmφ、ダイス温度250℃、ブローアップ比1.8、引き取り速度23m/minとし、折幅280mm、厚さ30μmのフィルムを成形した。

## 【0049】比較例6

実施例4において多層フィルムを粉碎後、単軸押出機にてペレット化する際の比エネルギーを0.3kw・hr/kgとして再生原料を得た。更にその再生原料と表-2の変性樹脂を4:1の重量比で混合したものを中間層として用い、共押出成形する際の比エネルギーを0.3kw・hr/kgとして成形した。その他については実施例1と同様に行なった。その結果を表-3に示す。

## 【0050】

## 【表2】



表 - 2

押 出 機	樹 脂	
	内外層	(A) ポリプロピレン 100重量部、 (B) ポリブテン 20重量部、 (C) グリセリド 3重量部
第 1 押出機 (40mmφ)		
第 2 押出機 (32mmφ)	中心層	ナイロン-6/6, 6
第 3 押出機 (40mmφ)	中間層	ポリプロピレン/ナイロン-6/6, 6 /変性ポリプロピレン = 6/2/2 重量比の混合物を比エネ ルギー1.0kw・hr/kgの条件で 熔融・混練ペレット化したもの

【0051】ポリプロピレン：(プロピレン-エチレンランダム共重合体)、三菱化成(株)製、三菱ポリプロ6500J、MFR=9g/10分(230℃)、 $\rho=0.9\text{g/cm}^3$

ポリブテン：(分子量1450)(出光石油化学(株)製、商品名：ポリブテン300H)

グリセリド：ジアセチルモノラウリルグリセリン(理研ビタミン油(株)製、商品名：リケマールPL-002)

ナイロン-6/6, 6：三菱化成(株)製、ノバミッド 302030、融点198℃

変性ポリプロピレン：MFR=0.7g/10分、エチレン含量2.5重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体100重量部、無水マレイン酸1重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3を0.15重量部、これらを50mmφ押出機にて210℃で熔融混練してペレット化を行ない変性ポリプロピレンを得た。この変性ポリプロピレンの無水マレイン酸グラフト量は0.35重量%であった。

【0052】

【表3】

表 3

ケース	最終7/16μm厚み(μ)	層比	延伸倍率	透湿度 g・mm/m <sup>2</sup> ・24hr	透明性 (%)	耐熱温度 タテ/ヨコ (°C)	熱収縮率 タテ/ヨコ (%)	カット性	接着強度 (g/15mm)	剪断耐離強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	180°耐離強度 (g/50mm)
実施例 1	10	1:1:1:1	3.1	0.30	80	180/180	28/0	良好	140	0.91	282
実施例 2	10	3:1:2:1:3	3.1	0.30	83	180/180	24/0	良好	160	1.19	302
実施例 3	10	1:1:1:1:1	3.1	0.31	81	180/180	17/3	良好	150	0.94	278
実施例 4	10	1:1:1:1:1	3.1	0.28	80	180/180	24/0	良好	140	0.90	290
比較例 1	10	1:1:1:1:1	1.5	0.36	75	180/180	6/2	不良 斜め裂け	160	0.53	250
比較例 2	10	1:1:1:1:1	6	破断してサンプルが得られず。							
比較例 3	10	5:1:1:1:5	3.1	0.20	85	160/160	32/0	不良 斜め裂け	120	1.25	393
比較例 4	10	1:1:1:1:1	3.1	0.12	73	190/190	19/0	裂く時低 抗が大きい 斜め不良	900	1.64	351
比較例 5	10	1:1:1:1:1	3.1	0.26	48	180/180	20/4	良好	110	0.95	283
比較例 6	10	1:1:1:1:1	3.1	0.8	44	180/180	24/0	良好	130	0.93	282

## 【0053】実施例5

実施例1で用いた変性ポリオレフィンに代え、次に示すエラストマー含有酸変性ポリオレフィン樹脂を用いた場合は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その結果を表-4に示す。エラストマー含有酸変性ポリオレフィン樹脂：三菱ポリプロ6500J（三菱化成（株）製、MFI=9g/10分（230℃測定）、プロピレン-エチレンランダム共重合体）80重量部とタフマーA20090（三井石油化学工業（株）製、MFI=18g/10分（190℃測定）、エチレンブテンランダム共重合エラストマー）20重量部、無水マレイン酸

40 1. 5重量部、2. 5-ジメチル-2, 5-ジ（ $\alpha$ -ブチルパーオキシ）ヘキシン-3を0.15重量部用い、50mmφ押出機にて210℃で溶融混練してペレット化を行ない、エラストマー含有酸変性ポリオレフィン樹脂を得た。このエラストマー含有酸変性ポリオレフィン樹脂中の無水マレイン酸のグラフト量は1.2重量%であった。

## 【0054】実施例6

実施例5において多層フィルムの各層比を3:1:2:1:3にすること以外は同様にして行った。その結果を表-4に示す。

## 【0055】実施例7

実施例5において、原反成形を水冷式インフレーション成形としたこと以外は同様に行なった。その結果を表-4に示す。なお、原反成形条件は、ダイス径75mmφ、ダイス温度250℃、ブローアップ比1.8、引き取り速度17m/minとし、折幅210mm、厚さ30μmのフィルムを成形した。

## 【0056】実施例8

実施例5で得られた多層フィルムを粉碎後、単軸押出機にて比エネルギー1.0kw・hr/kgの条件でペレット化して再生原料を得た。この再生原料と実施例5で用いたエラストマー含有酸変性ポリオレフィン樹脂を4:1の重量比で混合したものを中間層に用いた事以外は実施例1と同様に行なった。その結果を表-4に示す。これによりロス回収、リサイクルを行なっても性能的に優れている事が判る。

## 【0057】比較例7~10

実施例5において、表-4に示す様なフィルム厚さ、フィルム層比、延伸倍率にしたこと以外は同様に行な

った。その結果を表-4に示す。

## 【0058】比較例11

実施例5において、原反成形を空冷式インフレーション成形とした以外は同様に行なった。その結果を表-4に示す。なお、原反成形条件は、ダイス径100mmφ、ダイス温度250℃、ブローアップ比1.8、引き取り速度23m/minとし、折幅280mm、厚さ30μmのフィルムを成形した。

## 【0059】比較例12

10 実施例8において多層フィルムを粉碎後、単軸押出機にてペレット化する際の比エネルギーを0.3kw・hr/kgとして再生原料を得た。更にその再生原料と実施例5で用いたエラストマー含有変性ポリオレフィン樹脂を4:1の重量比で混合したものを中間層（接着層）として用い、共押出成形する際の比エネルギーを0.3kw・hr/kgとした。その他については実施例5と同様に行なった。その結果を表-4に示す。

## 【0060】

## 【表4】

表 ー 4

ケース	最終フィルム 厚み (μ)	層 比	延伸 倍率	透 湿 性 g・mm/m <sup>2</sup> ・24hr	透明性 (%)	耐熱温度 タテ/ヨコ (°C)	熱収縮率 タテ/ヨコ (%)	カット性	接着強度 (g/15mm)	剪断剥離強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	180°剥離強度 (g/50mm)
実施例 5	10	1:1:1:1:1	3.1	0.31	78	180/180	27/0	良好	160	0.88	283
実施例 6	10	3:1:2:1:3	3.1	0.31	82	180/180	26/0	良好	180	1.17	305
実施例 7	10	1:1:1:1:1	3.1	0.32	80	180/180	19/3	良好	190	0.91	280
実施例 8	10	1:1:1:1:1	3.1	0.30	78	180/180	26/0	良好	180	0.88	291
比較例 7	10	1:1:1:1:1	1.5	0.37	73	180/180	8/2	不良 斜め裂け	210	0.52	252
比較例 8	10	1:1:1:1:1	6	破断してサンプルが得られず。							
比較例 9	10	5:1:1:1:5	3.1	0.22	83	160/160	33/0	不良 斜め裂け	180	1.23	401
比較例 10	60	1:1:1:1:1	3.1	0.14	70	190/190	20/0	裂く時底 坑が大きい 斜め不良	940	1.61	355
比較例 11	10	1:1:1:1:1	3.1	0.28	43	180/180	21/4	良好	120	0.93	285
比較例 12	10	1:1:1:1:1	3.1	0.30	39	180/180	26/0	良好	140	0.90	287

## 【0061】

【発明の効果】本発明の粘着性積層フィルムは、カット性、透明性、粘着性、層間接着性、耐熱性、水蒸気バリア性及び非熱収縮性に優れている。特に接着層として、比エネルギーが0.7kw・hr/kg以上の条件下で酸変性ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂を溶融混合して得られる、ポリアミド樹脂がマイクロサイズでしかも均一に酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散された層を使

用しているため、本発明のフィルムは、透明性及び層間接着性に優れている。また、ナイロン-6及びその共重合ナイロンの原料モノマーであるε-カプロラクタムのフィルム表面へのブリードをポリプロピレン系樹脂を積層することにより抑制するために、食品安全性にも優れている。また各種ロスの回収、リサイクルも可能となり生産性も優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09J123/26	JCL	7107-4J		
// C08L 23/10	LCF	7107-4J		
23/20				